

BINDER FOR THERMOSENSITIZED RECORDING

Patent Number: JP55159993
Publication date: 1980-12-12
Inventor(s): MINO HISASHI
Applicant(s): SANYO KOKUSAKU PULP CO LTD
Requested Patent: ☐ JP55159993
Application Number: JP19790067426 19790601
Priority Number(s):
IPC Classification: B41M5/18
EC Classification:
Equivalents: JP1150142C, JP57019036B

Abstract

PURPOSE:To obtain a thermosensitized recording material excellent in waterproof quality and fitted for facsimile, etc. by adding an isocyanate compound to the combination of polyvinyl alcohol, starch oxide and etherificated starch as a binder.

CONSTITUTION:To the leuco dye as a color former (A) and a phenolic compound as a color developer (B), polyvinyl alcohol (preferably of 300-2,500 in the polymerization degree and 80-100mol% in the saponification degree), starch oxide and/ or etherificated starch (a), as well as an isocyanate compound (containing two or more isocyanate radical in one molecule, such as triange isocyanate) (b), preferably of 10-150wt% are added as binders (C), thereby the aimed material being obtained. In addition, toluene is best fitted as a solvent to be used when the ingredient (b) is added, and it is preferable that the dissolution is performed by adding 50- 300wt% of the ingredient (b) to the solvent.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑬ 日本国特許庁 (JP)
⑭ 公開特許公報 (A)

⑮ 特許出願公開

昭55—159993

⑯ Int. Cl.³
B 41 M 5/18

識別記号
1 1 1

庁内整理番号
6906—2H

⑰ 公開 昭和55年(1980)12月12日

発明の数 1
審査請求 有

(全 7 頁)

⑱ 感熱記録用結着剤

⑲ 特 願 昭54—67426
⑳ 出 願 昭54(1979)6月1日
㉑ 発 明 者 三野寿

東松山市大字東平1551
㉒ 出 願 人 山陽国策パルプ株式会社
東京都千代田区丸の内1丁目4
番5号
㉓ 代 理 人 弁理士 野間忠夫 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

感熱記録用結着剤

2. 特許請求の範囲

1. ロイコ染料と顔色剤としてのフェノール性化合物と、ポリビニルアルコール、酸化でんぷん、エーテル化でんぷん中の何れか単独若しくは任意の組合わせを主成分とする結着剤にイソシアナート系化合物が添加使用されていることを特徴とする感熱記録用結着剤。

3. 発明の詳細な説明

本発明は熱的手段によつて記録を行なう感熱記録用結着剤に関するものである。更に詳しくは該記録材料塗膜の耐水性を改良したものである。

近年、例えばファクシミリ、プリンター、レコーダーなどの各種情報機器において熱的手段によつて記録を行なう方式が多く採用され、それに伴ない種々の感熱記録材料が提案されている。中でも支持体上に通常は無色であるロイコ染料とフェノール性化合物などの顔色剤とを主成分とする感

熱層を設けて成る感熱記録材料が特に注目されている。

従来、クリスタルバイオレットラクトンの様な発色性ロイコ染料とフェノール性化合物とが反応して発色することに関してはオー・フィッシャー、エフ・ローマー (O. Fischer, F. Romer) 等によつてベリヒテ・デル・ドイツチエン・ヘミッシエン・ゲゼルシャフト (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft) 42, 2934 (1909年) に記述されており、また之を用いて熱的手段によつて発色させることも、例えば米国特許オ3,539,375号や特公昭45—14039号において既に公知になつている。

一般に上記感熱記録材料には発色成分以外に結着剤が重要な役割を演ずるものである。通常、該感熱記録材料は発色剤であるロイコ染料と顔色剤との両成分を夫々別個に結着剤である水溶性樹脂を含んでいる水媒体中で、例えばボールミル、サンドグラインダーなどの様な各種分散機によつて分散させ微粒子化した後、各分散液を混合してか

(1)

(2)

ら支持体に塗布、乾燥して造られるので、之に用いられる結着剤に対して要求される特性としては、

- (1) 分散が容易であること、つまり発色剤との相互作用が無く、凝集を起こしたり大量の泡を発生したりしないこと
- (2) 分散後、両成分を混合する際に液着色を生じたり、凝集、粘度上昇したりしないこと

なお塗布乾燥後に、

- (3) 形成皮膜が強いこと
- (4) 地発色の無いこと
- (5) 発色性に優れていること、減感作用が無く、熱伝導性が良好であること
- (6) スタインキング、カス付着などが無く、サーマルヘッドとのマッチングの良いこと

などが挙げられる

従来、該結着剤として、例えばポリビニルアルコール、でんぷんまたはその変性物及び誘導体、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、アラビアゴム、ゼラチン、カゼイン、ポリビニルピロリドン、ポリ

(3)

色が生じ易いなどの種々の欠点を有している。中でもポリビニルアルコールや変性でんぷん、特に酸化でんぷん、エーテル化でんぷんなどは上記性能を大略満足し最も良好な結着剤と思われるが、未だ耐水性の点で充分満足の出来る結着剤とは言い難く、特に耐水性が悪く問題点を残している。つまり耐水性が悪いと該感熱記録材料を取扱う上で不都合なことが多い。例えば感熱記録材料上に水をこぼしたり濡れた手で触れた場合には膜面のベタツキや剥がれの生じることがあり、また配像後場合には配像画像の濃度低下や場合によつては全く画像が判読不可能となることなどが起こり好ましくない。

従来、ポリビニルアルコールやでんぷんの耐水化剤としてはホルマリン、グリオキサール、クロム明ばん、グルタルアルデヒドなどが知られているが、塗布液が凝集を起こすとか、発色性を害するとか、充分な耐水性を得るためには高温での熱処理を必要とするとか、種々欠点を有している。特に感熱記録材料製造においては高温での熱処理

(5)

アクリルアミド、ポリアクリル酸塩、スチレン/無水マレイン酸共重合体、イソブチレン/無水マレイン酸共重合体などの水溶性高分子化合物やスチレン/ブタジエン共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリル酸エステルなどの高分子ラテックス、エマルジョンなどが提案され使用されているが、単独で上記性能を全て満足する結着剤は未だ見出されていない。例えばメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどは低濃度で高粘度であるため分散液の粘度が高くなり分散性や造工性が劣り、また造工後の発色性が劣っているなどの欠点を有しており、ポリビニルピロリドンその他の熱可塑性樹脂は軟化点が200℃以下のものが多く、耐熱性が劣っており、サーマルヘッドでのスタインキングが生じ易く好ましくない。

またラテックス、エマルジョンの場合には分散時の分散性が悪く、総じて内包する乳化剤などの影響で地発色を起こし易い。その他アラビアゴム、ゼラチン、カゼインなどもスタインキング、地発

(4)

は発色を起こすため避けなければならない。

本発明者等は特に上記の点に留意し鋭意研究を重ねた結果、通常無色のロイコ染料とフェノール性化合物などの顔色剤と、ポリビニルアルコール、酸化でんぷん、エーテル化でんぷん中の何れか単独若しくは任意の組合わせを主成分とする結着剤とを含む感熱記録材料にイソシアナート系化合物を添加使用することにより前記性能を全て満足するのみならず、耐水性にも優れた感熱記録用結着剤を得ることを見出した。

本発明において結着剤の主成分であるポリビニルアルコールとしては一般に市販されている重合度300~2500、ケン化度80~100モル%のものが使用出来る。また酸化でんぷん、エーテル化でんぷんについてはコート紙用グレードとして一般に市販されているものなら広範囲に使用出来る。イソシアナート系化合物は分子中に2個以上のイソシアナート基を含むものなら何でもよく、例えばトリレンジイソシアナート(TDI)、水素化TDI、トリメタロールプロパン(TMP)-TDIア

(6)

ダクト、トリフェニルメタントリイソシアナート、メチレンビス(4-フェニルイソシアナート) (MDI)、水素化MDI、ヘキサメチレンジイソシアナート、キシレンジイソシアナート、4-4'ジシクロヘキシルメタレンジイソシアナートなどの単量体及び重合体である。

結着剤に対するイソシアナート系化合物の配合割合は1~200重量部、望ましくは10~150重量部が適切である。

茲でイソシアナート系化合物の添加方法について詳細に説明する。周知の如くイソシアナート系化合物は活性水素化合物との反応が顕著であり、水と混合した場合にイソシアナートが分解して炭酸ガスを発生し作業性を悪くするのみならず安定性及び耐水性についてもその効果が充分期待出来ず、水系結着剤の耐水化剤としては殆んど考えられていなかったものである。

本発明は上記諸欠点を改良し、且つ感熱記録材料用塗布液に適した処方を提供するものである。つまり水と殆んど相互溶解性を有せず、且つロイ

(7)

コ染料を殆んど溶解しないことが肝要である。つまり該溶剤はイソシアナート系化合物を水または、ポリビニルアルコール若しくは酸化でんぷん、エーテル化でんぷんを含む水溶液中に均一に分散させる作用と、イソシアナート基と水との接触を乳化作用によつて少なくし、イソシアナート基を水から保護する作用を有していなければならないから、そのためには水との相互溶解性があつてはならないのである。

またロイコ染料、フェノール性化合物の親溶剤であれば、それらの接触反応が起こり地発色の原因となり好ましくない。また感熱記録材料製造に当つては乾燥条件に制約があるため余りに高沸点の溶剤は使用できない。

以上の事から選ばれる溶剤は炭化水素の中で極めて限られた一部のもの、例えばヘキサン、トルエン、キシレン、ベンゼンなどが適している。コストその他の点から現状ではトルエンが最適であると考えられる。

(9)

特開昭55-159993(3)

コ染料、フェノール性化合物を溶解せず、更に該イソシアナート系化合物と相互溶解性を有する溶剤に該イソシアナート系化合物を溶解し、しかる後、該溶液を水またはポリビニルアルコール、酸化でんぷん、エーテル化でんぷんなどの単独若しくは任意の組合せたものを含む水溶液中に均一に充分に分散させて成る分散液を前以て調製し該分散液を感熱塗布液に最後に添加混合する方法である。本方法によればイソシアナートの水との直接の接触は避け、塗布、乾燥後はポリビニルアルコールや酸化でんぷん、エーテル化でんぷんの水酸基とイソシアナートとの反応によつてウレタン結合による架橋反応が起こり強固な耐水性皮膚の形成が可能となる。更にウレタン化反応は常温でも反応が進行するので高温での熱処理を必ずしも必要とせず、その点からも感熱記録材料製造に当つては有利である。

本発明において特に大きな特徴は前記「溶剤」の選択である。つまり該溶剤は水との相互溶解性に乏しいが、イソシアナート系化合物との相互溶

(8)

該溶剤にイソシアナート系化合物を溶解する場合に水中に均一に分散することの出来る限界値まで希釈出来る。しかし耐水化効果及び分散効果の点から見るとイソシアナート系化合物は溶剤に対し10~400重量部、好ましくは50~300重量部を加えて溶解するのが好適である。

イソシアナート系化合物を溶剤に溶解した後、水またはポリビニルアルコール若しくは酸化でんぷん、エーテル化でんぷんを含んだ水溶液中に添加する場合は稍々強めの攪拌をしながら均一に充分分散させるのがよい。

ロイコ染料及びフェノール性化合物は常法通り各々別個にポリビニルアルコール、酸化でんぷん、エーテル化でんぷんの一種以上を含む水溶液中で分散させ、しかる後に両者を混合し塗布液とするが、前記イソシアナート系分散液は該塗布液に最後に添加し攪拌混合するのが最も好ましい。

以下に本発明を更に詳細に説明する。

本発明に用いられるロイコ染料としては通常は無色であるか、或いは稍々淡色を帯びたC₁V₁L³, 3

00

ービス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド]の如きトリフェニルメタン系、フルオラン系、フェノチアジン系、オーラミン系、及びスピロピラン系などのロイコ体であり、例えば3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド(CVL), 3,3-ビス(p-ジブチルアミノフェニル)フタリド(マラカイトグリーンラクトン), 3-ジメチルアミノ-6-メトキシフルオラン, 3-ジメチルアミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン, 3-ジメチルアミノ-5-メチル-7-ジベンジルアミノフルオラン, 3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン, 3-ジエチルアミノ-7-メトキシフルオラン, 3-ジエチルアミノ-7-メチルアミノフルオラン, 3-ジエチルアミノ-7-ジベンジルアミノフルオラン, 3-ジエチルアミノ-7-(N-メチルアニリン)フルオラン, 3-ジエチルアミノ-7-パラクロルアニリノフルオラン, 3-ジエチルアミノ-7, 8-ベンゾフルオラン, 3-ジエチルアミノ-6-メチル-

7-クロロフルオラン, 3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン, 3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-p-ブチルアニリノフルオラン, ~~3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-p-ブチルアニリノフルオラン~~, 3-ジエチルアミノ-5-メチル-7-ジベンジルアミノフルオラン, 3-モルホリノ-5, 6-ベンゾフルオラン, 3-エチル-6-メチル-7-アニリノフルオラン, 2-アニリノ-6-ジエチルアミノフルオラン, 3-(N-メチル-N-シクロヘキシルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン, ベンゾイルロイコメチレンブルー, N-フェニルローダーミンβラクタム, アミドローダーミンβサルTON, ベンゾ-β-ナフトスピロピラン, 1,3,3-トリメチル-6'-クロル-8'-メトキジーインドリノベンゾスピロピランなどが挙げられる。

本発明に用いられるフェノール性化合物は常温以上で好ましくは70℃以上で液化または気化して発色性染料と反応して発色させるもので、

00

00

例えば

4, 4'-イソプロピリデンジフェノール(ビスフェノールA), 4, 4'-イソプロピリデンビス(2-クロロフェノール), 4, 4'-イソプロピリデンビス(2-メチルフェノール), 4, 4'-イソプロピリデンビス(2-tert-ブチルフェノール), 4, 4'-sec-ブチリデンジフェノール, 4, 4'-シクロヘキシリデンジフェノール, 4-tert-ブチルフェノール, ~~4-tert-ブチルフェノール~~, 4-tert-ブチルフェノール, 4-tert-ブチルカテコール, 4-フェニルフェノール(p-フェニルフェノール) 4-ヒドロキシジフェニルエーテル, 2, 2'-ジヒドロキシジフェノール, α-ナフトール, β-ナフトール, メチル-4-ヒドロキシベンゾエート, 4-ヒドロキシ-アセトフェノール, ノボラック型フェノール樹脂, ハロゲン化ノボラック型フェノール樹脂その他のフェノール重合体などが挙げられるが、ロイコ染料同様、茲に例示したものに限定されるものではない。



03

更に本発明における成熟記録層には、上記ロイコ染料、フェノール性化合物、結着剤イソシアナート系化合物以外に必要な応じて以下の如き種々の物質を添加することが出来る。例えば、筆記性、白色性、スタイフキングなどを更に改良するためのタルク・クレイ・シリカ・酸化チタンなどの白色顔料・発色性向上やスタイフキング、圧力発色防止のための各種ワックスや高級脂肪酸金属塩、高級脂肪酸アミドなどの各種熱可塑性物質、更に分散性、造工適性などの改良のための分散剤、潤滑剤、帯泡剤などである。

本発明に用いられる支持体としては紙が一般的であるが、プラスチックフィルムなどシート状のものも殆んど使用可能である。

以下に実施例を示し具体的に説明する。

実施例1

A液

クリスタルバイオレットラクトン	20 g
15%ポリビニルアルコール水溶液 (商品名, PVA-105, クラレ社製)	40 g
水	40 g

00

B液

ビスフェノール A	10 g
タルク	20 g
15%ポリビニルアルコール水溶液	20 g
水	50 g

A, B両液をそれぞれ別々にガラスビーズ100gを加えてラボミキサーにて2時間分散後、A液10g, B液80gを採りよく混合後、更にコロネートL(日本ポリウレタン社製, TMP-TDIアダクト系イソシアナート)をトルエンにて2倍に希釈したもの20gを15%ポリビニルアルコール水溶液80gにラボミキサーにてよく攪拌しながら添加して得た分散液を加えて感熱塗工液とする。該塗工液を坪量50g/m²の一般紙に乾燥後の塗布量が約10g/m²となる様にマイヤーバーにて塗布し、80℃の送風乾燥機にて1分間乾燥した処、自然色に近い白色の感熱記録紙を得た。該記録紙を50℃で1日間放置後、温度150℃、圧力3kg/cm²、加熱時間1秒間という条件にてスタンプ式発色装置で発色させた処、マクベス反射濃度計(RD-

09

10%エーテル化でんぶん水溶液120gにラボミキサーにてよく攪拌しながら添加して得た分散液を加えて感熱塗工液とする。該塗工液を実施例1と同様の条件で塗布乾燥して得た感熱記録紙を更に30℃で3日間放置した。該記録紙は白色度は75.3%と高く自然紙に近く、実施例1と同一条件で発色させてもマクベス反射濃度計で1.27という高いものであつた。また該記録紙上に水を付けて手でこすつても塗膜は剥がれなかつた。

実施例3

A液

3-ジエチルアミノ-7-パラクロル アニリノフルオラン	20 g
10%ポリビニルアルコール水溶液 (商品名, PVA-117, クラレ社製)	50 g
水	30 g

B液

ビスフェノール A	10 g
タルク	30 g
ステアリン酸アミド	6 g
10%ポリビニルアルコール水溶液	30 g
水	34 g

(10)

514)で1.25という高濃度で鮮明な青色の発色画像を得た。なお地肌の濃度は0.08で白紙に近いものであつた。また該記録紙上を水を含んだ布でこすつても発色部の濃度低下も塗膜の剥がれも認められなかつた。

実施例2

A液

クリスタルバイオレットラクトン	20 g
10%エーテル化でんぶん水溶液 (商品名, ユニークガムC-3010, 松谷化学社製)	50 g
水	30 g

B液

ビスフェノール A	10 g
炭酸カルシウム	20 g
10%エーテル化でんぶん水溶液	30 g
水	40 g

A, B両液をそれぞれ別々にガラスビーズ100gを加えてラボミキサーにて2時間分散後、A液10g, B液80gを採り両者をよく混合後、更にコロネートLをトルエンにて2倍に希釈したもの40gを

09

A, B両液をそれぞれ別々にガラスビーズ100gを加えて、ラボミキサーにて2時間分散後、A液10g, B液80gを採り両者をよく混合後、15%エーテル化でんぶん水溶液(商品名, アミコート#800, 松谷化学社製)を80g加え、更にミリオネートMR(日本ポリウレタン社製, MDI系イソシアナート)をトルエンにて2倍に希釈したもの20gを水50gにラボミキサーにてよく攪拌しながら添加して得た分散液を加えて感熱塗工液とする。該塗工液を実施例1と同一条件で同一紙に塗布乾燥し、スーパーカレンダーにて該塗膜表面の平滑度を200秒以上とし、(ベック平滑度, JIS-P8119)更に1週間自然乾燥して感熱記録紙を得た。該記録紙は一般紙に近い白色度を有しておりOEFAX 7100(沖電気社製)で記録した処、濃度1.0以上の高濃度でコントラストのある黒色画像が得られ、またスタイピング、ヘッドカス付着も殆んど認められなかつた。また該記録紙上に水を付けても発色部の濃度低下は殆んどなく、水を含んだ布でこすつても塗膜は剥がれなかつた。なお塗液

09

の調製時において、発泡、増粘、発色などのトラブルは無く、造工性も良好な安定した塗液であつた。

比較例

実施例1, 2, 3 共何れもインシアンート系化合物の分散液を用いず、他は全く同一条件で感熱記録紙を造つた処、何れも地肌濃度、発色濃度には差異は認められなかつたものの耐水性については極度に劣るものであつた。

特許出願人 山陽国策パルプ株式会社
代理人 弁理士 野間 忠 夫
弁理士 野間 忠 之

特開昭55-159993(6)

手 続 補 正 書

昭和54年8月8日

特許庁長官 川 原 範 雄 殿

1. 事件の表示

昭和54年 特 願 昭 才 67426 号

2. 発明の名称

感熱記録用結着剤

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都千代田区丸の内1-4-5

名 称 (234) 山陽国策パルプ株式会社

取締役社長 池 田 俊 一 郎

4. 代理人 〒100

住 所 東京都千代田区丸の内1-4-5

永楽ビル 234号室 電話 214-2861 番(代)

氏 名 (6483) 弁理士 野間 忠 夫

住 所 同 所

氏 名 (7010) 弁理士 野間 忠 之

5. 自 発 訂 正



(1)

6. 補正の対象

I 願書中の発明の名称の欄

II 明細書中の発明の名称の欄、特許請求の範囲の欄及び発明の詳細な説明の欄

7. 補正の内容

I 願書中の発明の名称

「感熱記録用結着剤」とあるを

「感熱記録材料」と補正致します。

II 明細書中の下記の諸点を補正致します。

(1) 才1頁才3行目

「感熱記録用結着剤」とあるを

「感熱記録材料」と補正致します。

(2) 才1頁才4行～才10行目の特許請求の範囲

を別紙の通り補正致します。

(3) 才1頁才12～13行目

「感熱記録用結着剤」とあるを

「感熱記録材料」と補正致します。

(4) 才5頁才6行目

「難く、特に耐水性が極めて悪く問題点を」

とあるを

(2)

「難く、問題点を」と補正致します。

(5) 才11頁才18行目

「ペラクロル」とあるを

「オルトクロロ」と補正致します。

(6) 才14頁才2行目

「結着剤インシアン」とあるを

「結着剤、インシアン」と補正致します。

(7) 才17頁才12行目

「ペラクロル」とあるを

「オルトクロロ」と補正致します。

8. 添付書類の目録

(1) 補正特許願 1 通

(3)

2. 特許請求の範囲

1. ロイコ染料とフェノール性化合物と、ポリビニルアルコール、酸化でんぷん、エーテル化でんぷん中の何れか単独若しくは任意の組合わせを主成分とする結着剤を含む感熱層に、さらにイソシアナート系化合物が添加使用されていることを特徴とする感熱記録材料。

(4)